

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-259433

(43)Date of publication of application : 25.09.2001

(51)Int.Cl. B01J 35/02
B01D 53/86
B01J 21/06
B01J 37/03

(21)Application number : 2000-079897 (71)Applicant : NOK CORP

(22)Date of filing : 22.03.2000 (72)Inventor : KOJIMA RYUJI

(54) PHOTOCATALYST AND METHOD OF MANUFACTURING SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocatalyst essentially comprising titanium oxide and a method of manufacturing the photocatalyst which can be used in the visible ray region by shifting the optical absorption edge to the visible ray side.

SOLUTION: The photocatalyst consists of titanium oxide containing 0.001 to 0.5 at.% aluminum. The photocatalyst is manufactured by preparing a gel from a sol of titanium alkoxide with addition of aluminum alkoxide and calcining the gel. The photocatalyst is obtained in a powdery state or film state.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 07.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-259433
(P2001-259433A)

(43) 公開日 平成13年9月25日 (2001.9.25)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコ-ト ⁷ (参考)
B 0 1 J 35/02		B 0 1 J 35/02	J 4 D 0 4 8
B 0 1 D 53/86		21/06	A 4 G 0 6 9
B 0 1 J 21/06		37/03	A
37/03		B 0 1 D 53/36	J
			C
審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-79897(P2000-79897)

(22) 出願日 平成12年3月22日 (2000.3.22)

(71) 出願人 000004385

エヌオーケー株式会社
東京都港区芝大門1丁目12番15号

(72) 発明者 小島 隆二

茨城県つくば市和台25番地 エヌオーケー
株式会社内

(74) 代理人 100066005

弁理士 吉田 俊夫 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 チタン酸化物を主成分とする光触媒であつて、その光吸収端を可視光側へ移動させ、可視光化したものおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミニウムを0.001~0.5原子%含有するチタン酸化物からなる光触媒。その製造は、チタンアルコキシドにアルミニウムアルコキシドを添加したゾルから調製したゲルを焼成することによって行われ、光触媒は粉末状または膜状物として得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルミニウムを0.001~0.5原子%含有するチタン酸化物からなる光触媒。

【請求項2】 チタン酸化物に由来する結晶構造を保持し、アルミニウム化合物部分が結晶構造を有しない請求項1記載の光触媒。

【請求項3】 チタンアルコキシドにアルミニウムアルコキシドを添加したゾルを用いて調製したゲルを焼成することを特徴とする請求項1または2記載の粉末状光触媒の製造方法。

【請求項4】 チタンアルコキシドにアルミニウムアルコキシドを添加したゾルを耐熱性担体上に塗布し、乾燥させて得られたゲル膜を焼成することを特徴とする請求項1または2記載の膜状光触媒の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒およびその製造方法に関する。更に詳しくは、チタン酸化物を主成分とする光触媒およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】水質、大気、土壌の汚染などの環境問題は年々重視されてきており、人為起源の化学物質、特に有機溶剤、農薬、界面活性剤等の汚染物質や人体に悪影響を及ぼすウイルス、細菌等の除去が望まれている。

【0003】これらの汚染物質や病原菌を除去するために、紫外線やオゾンで処理することが行われているが、処理後に分解生成物が残存するなど、その分解能力は不十分であり、また内分泌攪乱物質いわゆる環境ホルモンを始めとする人体に悪影響を及ぼす物質の生成が懸念される。

【0004】一方、酸化チタンを代表とする光触媒を用いてこれらの化学物質を分解する方法は、薬品等を用いないためクリーンであり、また太陽光などの光エネルギーの利用が可能であるため、近年特に注目されている環境浄化方法である。

【0005】光触媒として用いられる酸化チタンは、バンドギャップが3eV程度であるため、これに相当する紫外線領域よりも波長の短い光だけを利用することが可能である。太陽光ではこの波長域の成分は少なく、また廉価な蛍光灯にもこの波長成分は少ない。このため、紫外線の350nm付近に放射ピークを持つブラックライトブルー蛍光灯が、光触媒用の光源として用いられることが多い。

【0006】より光源の利用効率を上げ、さらに低価格な製品を製造するためには、バンドギャップを狭く、すなわち光吸収端を可視光側に移動させるという可視光化が要求されている。これに関連して、例えば酸化チタンへのクロム原子のイオン注入法(特開平11-197512号公報など)、酸化チタン光触媒の酸素組成比を制御する方法、プラズマ処理法などによる可視光化が試みられてい

るが、これらの方法は高価な装置を必要とするばかりではなく、製造工程の複雑化、後処理工程が必要となる場合が多いなどの難点が見られる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、チタン酸化物を主成分とする光触媒であって、その光吸収端を可視光側へ移動させ、可視光化したものおよびその製造方法を提供することにある。

【0008】

10 【課題を解決するための手段】かかる本発明の目的は、アルミニウムを0.001~0.5原子%含有するチタン酸化物からなる光触媒によって達成され、その製造は、チタンアルコキシドにアルミニウムアルコキシドを添加したゾルから調製したゲルを焼成することによって行われ、光触媒は粉末状または膜状物として得られる。

【0009】

20 【発明の実施の形態】光触媒の製造に際しては、まずチタンアルコキシドにアルミニウムアルコキシドを添加したゾルの形成が行われる。チタンアルコキシドとしては、例えばテトラメトキシチタン、テトラエトキシチタン、テトライソプロポキシチタン、テトラn-プロポキシチタン、テトライソブトキシチタン、テトラn-ブトキシチタン等のテトラ低級アルコキシチタンが用いられる。また、アルミニウムアルコキシドとしては、トリメトキシアルミニウム、トリエトキシアルミニウム、トリイソプロポキシアルミニウム、トリn-ブトキシアルミニウム等のトリ低級アルキルアルミニウムが用いられる。

30 【0010】これらのチタンアルコキシドとアルミニウムアルコキシドとは、最終的に得られる光触媒中のアルミニウム組成比が0.001~0.5原子%、好ましくは約0.01~0.3原子%となるような割合で混合して用いられる。

40 【0011】これらのアルコキシド類の溶媒としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、2-メトキシエタノール等のアルコール類が用いられる。2種類のアルコキシド類は、①チタンアルコキシドのアルコール溶媒にアルミニウムアルコキシドを添加する方法、②チタンアルコキシドとアルミニウムアルコキシドの混合物をアルコール溶媒中に溶解させる方法、③チタンアルコキシドのアルコール溶液とアルミニウムアルコキシドのアルコール溶液とを混合する方法など任意の方法でアルコキシド混合物溶液とした後、塩酸、酢酸等の酸触媒の存在下で加水分解されてゾルを形成させる。これらの触媒もまた、アルコール溶液などとして用いられる。ゾル形成に際しては、そこにさらにジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類やポリビニルピロリドンの如き水溶性高分子を添加して用いることもでき、これによって均一でかつ安定な加水分解ゾルを得ることができる。

50 【0012】得られたゾルは、この状態で乾燥させてゲル化させ、それを粉碎した後、約300~700℃、好ましく

は約400～700℃で約10分間乃至約3時間程度加熱処理すると、粉末状の光触媒が得られる。また、このゾルを、板状、棒状、管状、ビーズ状などの耐熱性基板(担体)上に浸漬法、噴霧法、コピンコート法などによって付着させ、上記の如き加熱条件下で焼成すると、膜状の光触媒が得られる。

【0013】焼成して得られた粉末状または薄膜状の光触媒は、アルミニウムの組成比(X線光電子分光によるTi 2p、O1s、Al2s軌道のピーク面積から算出)が約0.001～0.5原子%、好ましくは約0.01～0.3原子%となるように調整される。アルミニウムの組成比がこれ以下でも、またこれ以上でも、得られる光触媒のX線回折パターンはアナターゼ型であり、光吸収スペクトルによって測定した光透過率の減少は約360nmまたは約375nmで始まり、それ以下の波長で吸収が大きくなるにすぎない。

【0014】粉末状または薄膜状の光触媒は、チタン酸化合物に由来する結晶構造を保持し、アルミニウム化合物部分が結晶構造を有しないものであって、太陽光、蛍光灯、ブラックライト、UVランプ、水銀灯、キセノンランプ等を光源とする光の照射により、通常の手段で形成される光触媒よりも多くの光を吸収し、光触媒に生成した電子と正孔の酸化還元作用によって、水中に溶解している内分泌攪乱物質、有機溶剤、アンモニア等の窒素化合物、含塩素、臭素またはヨウ素化合物のような環境を汚染している物質、あるいは大気中などの気相における有害物質を効果的に分解させる。

【0015】

【発明の効果】一般的なゾルゲル法を用いて光触媒を製造するに際し、ゾル中にアルミニウムアルコキシドを添加することによって、0.5原子%以下のアルミニウムが結晶構造を主成分そのままに保持した状態で添加可能となり、得られた粉末状または薄膜状の光触媒は、その光吸収端が長波長側にシフトする可視光化を達成させている。これにより、この光触媒は太陽光、蛍光灯、UVランプ等を光源とする光をより多く吸収することができるという効果を奏する。

【0016】実施例

次に、実施例について本発明を説明する。

【0017】実施例

トリイソプロポキシアルミニウム0.12gを2-メトキシエ

タノール81.07mlに溶解させた溶液に、テトライソプロポキシ16.88mlを添加した。この溶液(97.95ml)と2-メトキシエタノール20ml、1.2N塩酸2.05mlとを混合し、光触媒調製用ゾルAを得た。これらの混合は、すべて攪拌条件下で室温で行われた。

【0018】ゾルAをシャーレ上に注入し、室温条件下で乾燥させてゲル化を行ない、ゲル化物を乳鉢で粉碎した後、大気中、500℃で1時間焼成し、光触媒粉末Aを得た。これのX線回折パターンは、アナターゼ型であった。

【0019】また、ゾルAを石英ガラス板上にディップコートし、室温条件下で乾燥させてゲル膜を形成させ、大気中、500℃で1時間焼成し、光触媒薄膜Aを得た。これの光吸収スペクトルを測定すると、光透過率の減少は約430nmから始まり、それ以下の波長では吸収が大きくなった。X線光電子分光によるTi 2p、O1s、Al2s軌道のピーク面積から算出した組成比で、アルミニウムは0.28原子%であった。

【0020】比較例1

実施例において、トリイソプロポキシアルミニウム量を0.24gに変更すると、同様の手順で得られた光触媒粉末Bは、X線回折パターンがアナターゼ型であり、また光触媒薄膜Bは、光吸収スペクトルでの光透過率の減少は約375nmから始まり、それ以下の波長では吸収が大きくなり、X線光電子分光によるTi 2p、O1s、Al2s軌道のピーク面積から算出した組成比で、アルミニウムは0.51原子%であった。

【0021】比較例2

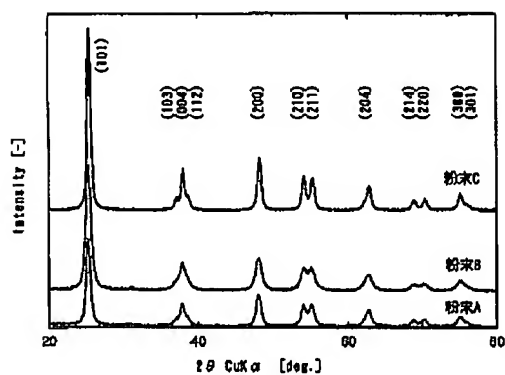
実施例において、トリイソプロポキシアルミニウムを用いないと、同様の手順で得られた光触媒粉末Cは、X線回折パターンがアナターゼ型であり、また光触媒薄膜Cは、光吸収スペクトルでの光透過率の減少が約360nmから始まり、それ以下の波長では吸収が大きくなった。

【図面の簡単な説明】

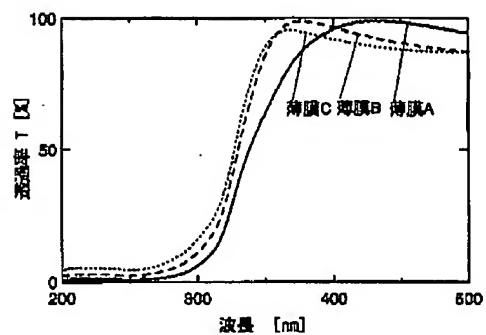
【図1】実施例および各比較例で得られた光触媒粉末A、BおよびCのX線回折パターンである。なお、図中の数字は、結晶面を示している。

【図2】実施例および各比較例で得られた光触媒薄膜A、BおよびCの光吸収特性を示すグラフである。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 4D048 AA21 AB03 BA03X BA03Y
 BA07X BA07Y BA41X BA41Y
 EA01
 4G069 AA03 AA08 AA11 BA04A
 BA04B BA04C BA37 BA38
 BC16A BC16B BE06A BE06B
 BE06C CA10 CA11 EA01X
 EA01Y EA07 EC22Y FB08
 FB23

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a photocatalyst and its manufacture approach. Furthermore, it is related with the photocatalyst which uses a titanate-acid compound as a principal component, and its manufacture approach in detail.

[0002]

[Description of the Prior Art] Environmental problems, such as contamination of water quality, atmospheric air, and soil, are thought as important every year, and removal of the pollutant which has a bad influence on pollutants and the bodies, such as a chemical of the artificial origin especially an organic solvent, agricultural chemicals, and a surfactant, bacteria, etc. is desired.

[0003] Although processing for ultraviolet rays or ozone is performed in order to remove these pollutants and disease germs, as for the decomposition capacity, it is inadequate after processing that a decomposition product remains etc., and we are anxious about generation of the goods which have a bad influence on the bodies including endocrine-disruptors ***** environmental hormone.

[0004] Since [clean and] a chemical etc. is not used for the approach of on the other hand disassembling these chemicals using the photocatalyst which makes titanium oxide representation, and use of light energies, such as sunlight, is possible, it is the environmental purification approach which attracts attention especially in recent years.

[0005] Since a band gap is about 3eV, the titanium oxide used as a photocatalyst can use only the short wavelength light of wavelength rather than the ultraviolet-rays field equivalent to this. At sunlight, a fluorescent lamp with them also has few these wavelength components. [there are few components of this wavelength region, and cheap] For this reason, the black light blue fluorescent lamp which has a radiation peak near 350nm of ultraviolet rays is used as the light source for photocatalysts in many cases.

[0006] In order to gather the use effectiveness of the light source more and to manufacture a still low price product, light-ization of it being narrow in a band gap, namely, moving a light absorption edge to a light side is demanded. Although light-ization by the ion-implantation (JP,11-197512,A etc.) of the chromium atom to titanium oxide, the approach of controlling the oxygen presentation ratio of a titanium oxide photocatalyst, a plasma treatment method, etc. is tried in relation to this, these approaches not only need expensive equipment, but difficulties -- complication of a production process and a tail end process are needed in many cases etc. -- are seen.

[0007]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is a photocatalyst which uses a titanate-acid compound as a principal component, moves the light absorption edge to a light side, and is to offer the light-ized thing and its manufacture approach.

[0008]

[Means for Solving the Problem] The purpose of this this invention is attained by the photocatalyst which consists of a titanate-acid compound which does 0.001-0.5 atom % content of aluminum, manufacture

of that is performed by calcinating the gel prepared from the sol which added the aluminum alkoxide to the titanium alkoxide, and a photocatalyst is obtained as powdered or a filmy material.

[0009]

[Embodiment of the Invention] On the occasion of manufacture of a photocatalyst, formation of the sol which added the aluminum alkoxide to the titanium alkoxide first is performed. As a titanium alkoxide, tetra-low-grade alkoxy titanium, such as tetramethoxy titanium, tetra-ethoxy titanium, tetraisopropoxy titanium, tetra-n-propoxytitanium, tetrapod iso butoxytitanium, and tetra-n-butoxytitanium, is used, for example. moreover -- as an aluminum alkoxide -- trimethoxy aluminum and TORIE -- an ibis -- Tori low-grade alkylaluminum, such as sial minium, triisopropoxy aluminum, and Tori n-butoxy aluminum, is used.

[0010] The aluminum presentation ratio in the photocatalyst finally obtained mixes these titanium alkoxides and aluminum alkoxides at 0.001 to 0.5 atom %, and a rate which becomes about 0.01 to 0.3 atom % preferably, and it is used.

[0011] As a solvent of these alkoxides, alcohols, such as a methanol, ethanol, isopropanol, and 2-methoxyethanol, are used. After two kinds of alkoxides consider as an alkoxide mixture solution by the approaches of arbitration, such as the approach of adding an aluminum alkoxide to the alcoholic solvent of ** titanium alkoxide, the approach of dissolving the mixture of ** titanium alkoxide and an aluminum alkoxide into an alcoholic solvent, and the approach of mixing the alcoholic solution of ** titanium alkoxide, and the alcoholic solution of an aluminum alkoxide, it hydrolyzes under existence of the acid catalyst of a hydrochloric acid, an acetic acid, etc., and it makes a sol form. These catalysts are also used as an alcoholic solution etc. On the occasion of sol formation, the water soluble polymer like alcoholic amines, such as diethanolamine and triethanolamine, or a polyvinyl pyrrolidone can also be added and used further there, and a uniform and stable hydrolysis sol can be obtained by this.

[0012] After making it dry in this condition, making the obtained sol gel and grinding it, about 300-700 degrees C of powder-like photocatalysts will be obtained if it heat-treats an about 10-minute room thru/or about 3 hours of abbreviation at about 400-700 degrees C preferably. Moreover, a film-like photocatalyst will be obtained, if this sol is made to adhere by dip coating, the atomizing process, the KOPIN coat method, etc. on heat-resistant substrates (support), such as the shape of tabular, a cylinder, tubular, and a bead, and is calcinated under the heating conditions like the above.

[0013] it was calcinated and obtained -- the photocatalyst of the shape of powdered or a thin film -- the presentation ratio (from the peak area of Ti2p [by X-ray photoelectron spectroscopy], O1s, and aluminum2 s orbit to calculation) of aluminum -- about 0.001 to 0.5 atom % -- it is adjusted so that it may become about 0.01 to 0.3 atom % preferably. As for reduction of the light transmittance which the X-ray diffraction pattern of the photocatalyst obtained less than [this] or more than this is an anatase mold, and was measured with the light absorption spectrum, the presentation ratio of aluminum starts in about 360nm or about 375nm, and absorption becomes large on the wavelength not more than it.

[0014] A thin film-like photocatalyst holds powdered or the crystal structure originating in a titanic-acid ghost. By the exposure of the light to which an aluminium compound part does not have a crystal structure, and makes the light source sunlight, a ~~fluorescent lamp~~, the black light, ~~UV lamp~~, a mercury-vapor lamp, a xenon lamp, etc. According to the oxidation reduction operation of an electron and an electron hole which absorbed much light and was generated to the photocatalyst rather than the photocatalyst formed with the usual means The harmful matter in the gaseous phase in the matter which is polluting an environment like nitrides, such as the endocrine disruptors and the organic solvent which are dissolving underwater, and ammonia, chlorinated, a bromine, or an iodine compound, or atmospheric air etc. is made to disassemble effectively.

[0015]

[Effect of the Invention] facing manufacturing a photocatalyst using a general sol gel process, and adding an aluminum alkoxide in a sol -- the aluminum below 0.5 atom % -- the crystal structure -- a principal component -- in the condition of having held as it is, addition became possible and it was obtained -- the photocatalyst of the shape of powdered or a thin film -- the light absorption edge -- a long wave -- light-ization shifted to a merit side is made to attain Thereby, this photocatalyst does so the

effectiveness that more light which makes sunlight, a fluorescent lamp, UV lamp, etc. the light source can be absorbed.

[0016] This invention is explained about an example, next an example.

[0017] Tetra-isopropoxy 16.88ml was added in the solution made to dissolve example triisopropoxy aluminum 0.12g in 2-methoxyethanol 81.07ml. 2-methoxyethanol 20ml and 2.05ml of 1.2-N hydrochloric acids were mixed with this solution (97.95ml), and the sol A for photocatalyst preparation was obtained. All of these mixing were performed at the room temperature under stirring conditions.

[0018] After pouring in Sol A on the petri dish, gelling by having made it dry under room temperature conditions and a mortar's grinding a gelation object, it calcinated at 500 degrees C among atmospheric air for 1 hour, and the photocatalyst powder A was obtained. The X diffraction pattern of this was an anatase mold.

[0019] Moreover, carried out the DIP coat of the sol A on the quartz-glass plate, and made it dry under room temperature conditions, the gel film was made to form, it calcinated at 500 degrees C among atmospheric air for 1 hour, and the photocatalyst thin film A was obtained. When the light absorption spectrum of this was measured, the reduction in light transmittance began from about 430nm, and absorption became large on the wavelength not more than it. Aluminum was 0.28 atoms % Ti2p by X-ray photoelectron spectroscopy, and O1s in the presentation ratio computed from the peak area of aluminum 2s orbit.

[0020] In example of comparison 1 example, if the amount of triisopropoxy aluminum is changed into 0.24g, the photocatalyst powder B obtained in the same procedure An X-ray diffraction pattern is an anatase mold. Moreover, the photocatalyst thin film B Reduction of the light transmittance in a light absorption spectrum began from about 375nm, absorption became large on the wavelength not more than it, Ti2p by X-ray photoelectron spectroscopy, and O1s, it was the presentation ratio computed from the peak area of aluminum 2s orbit, and aluminum was 0.51 atoms %.

[0021] In example of comparison 2 example, when triisopropoxy aluminum was not used, the X-ray diffraction pattern was an anatase mold, and in the photocatalyst thin film C, reduction of the light transmittance in a light absorption spectrum began from about 360nm, and, as for the photocatalyst powder C obtained in the same procedure, absorption became large on the wavelength not more than it.

[Translation done.]